

## RÔLE DES OLIGOÉLÉMENTS DANS LE DÉVELOPPEMENT DES DINOFLAGELLÉS MARINS: EFFET DU FER CHÉLATÉ SUR LA CROISSANCE DE *PROROCENTRUM MINIMUM*

P. LASSUS et L. LE DEAN

Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer,  
rue de l'Île d'Yeu, BP 1049, 44037 Nantes Cedex.

**RÉSUMÉ** - Le traitement des effluents urbains au chlorure ferrique à la station d'épuration de Toulon produit au rejet des teneurs en fer excédant largement les valeurs moyennes en eau de mer. Une incidence potentielle sur le phytoplancton d'eau rouge a été envisagée, et en particulier sur *Prorocentrum minimum* Schiller, espèce dont les blooms sont de plus en plus fréquents sur le littoral méditerranéen. Des sels ferreux et ferriques à degré de solubilité variable en eau de mer ont été testés sur la croissance de cet organisme. Toutes les formes expérimentées améliorent considérablement la croissance par rapport à une eau de mer carencée en fer, en particulier le citrate ferrique. L'espèce étudiée semble pouvoir être considérée comme "opportuniste" compte tenu de sa capacité à utiliser aussi bien le fer particulaire ou soluble.

**ABSTRACT** - Ferric chloride treatment of domestic sewer discharge at Toulon Station induces iron concentrations in the plume exceeding mean values of natural sea water. A possible effect on red tide phytoplankton was considered especially on *P. minimum* Schiller, species increasingly blooming in Mediterranean nearshore waters. Ferric and ferrous salts, at different solubility levels in sea water, were tested for the growth of this algae. All experimented chemical forms increase considerably the growth when compared with iron deficient sea water medium, especially ferric citrate. This algal species seems to be an "opportunistic" one, using particulate as well as soluble iron.

**MOTS CLÉS** : fer, *Prorocentrum minimum*, croissance, rejets urbains.

### INTRODUCTION

Parmi les éléments dominants analysés en juin 1985 dans le rejet de l'émissaire Saint Marguerite (Toulon) le fer occupait une place à part. En effet, le traitement de l'effluent au chlorure ferrique d'une part et les charges non négligeables avant traitement d'autre part faisaient que les teneurs dans le champ

proche excédaient largement les normes admises couramment en eau de mer océanique (5,5 à 140ng.l<sup>-1</sup>). Bien que le fer, sous forme réduite ou oxydée, ne soit pas à proprement parler un "toxique" pour l'environnement marin, les effets de "gène biologique" dus aux flocculats d'hydroxyde ferrique peuvent être évoqués, de même que le rôle de cet élément comme facteur limitant pour la production primaire. C'est ce deuxième aspect qui sera traité ici, compte tenu de l'innocuité certaine de ce métal vis-à-vis de la faune sessile ou vagile jusqu'à des teneurs aussi élevées que 20mg.l<sup>-1</sup>. En effet, de nombreux auteurs ont montré non seulement l'importance du fer pour la croissance d'organismes phytoplanctoniques, en particulier en milieu néritique estuarien, mais également son rôle probable dans l'initiation de blooms parfois constitués d'espèces à caractère toxique.

Dans ce cas, on peut considérer qu'il s'agit d'une nuisance indirecte et poser le problème général de l'impact potentiel du fer sur les écosystèmes phytoplanctoniques. Nous essayerons d'approcher cette question à partir d'essais expérimentaux visant à montrer l'importance de la biodisponibilité du fer en fonction de son état dans le milieu (particulaire, dissous, ionique ou chélaté). L'organisme test choisi: *Prorocentrum minimum* Schiller est un dinoflagellé à tendances estuariennes et qui provoque des "eaux rouges" dues à sa prolifération massive en période estivale. Ces phénomènes se développent depuis quelques années en Europe septentrionale et très récemment en France (Blanc & Leveau, 1972; Jacques & Sournia, 1979; Jochem, 1987; Kimor *et al.*, 1985; Lassus *et al.*, 1980; Neuer, 1986; Peres *et al.*, 1986).

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### Composés testés

Nous avons utilisé des complexants "forts", tels que l'EDTA, plus ou moins "faibles" comme les acides carboxyliques (citrate, lactate) et du chlorure ferrique pour comparer les effets sur la croissance des chélateurs et de la forme hydratée colloïdale du fer après oxydation.

Des solutions ont donc été préparées, respectivement de: chlorure ferrique FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, de Fer EDTA, de Citrate de fer Fe (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O à même concentration en Fe<sub>3</sub> ou Fe<sub>2</sub> (lactate) soit: 500mg.l<sup>-1</sup>. Pour ces composés et pour d'autres, Johnston (1964) indique les valeurs de la constante de stabilité, log<sub>10</sub> K, en eau de mer à pH: 8,0 (tableau I).

Par rapport aux solutions expérimentales testées ici, nous devons avoir dans nos milieux de culture, à même teneur en Fe<sub>3</sub> (Fe<sub>2</sub> pour le lactate) des quantités de fer complexé soluble telles que: Fe EDTA > Citrate de fer >> Lactate de fer >>> Hydroxyde ferrique.

### Matériel végétal

La souche de *Prorocentrum minimum* utilisée est typiquement méditerranéenne et provient de l'algothèque de l'Unité 303 INSERM de Villefranche-sur-mer (fig. 1). Elle a été maintenue en culture au Laboratoire en milieu Erd-Schreiber de Provasoli (Provasoli *et al.*, 1957).

	Fe <sub>2</sub>   Fe <sub>3</sub>		
Acide nitrilotriacétique (NTA)	8,9	16,0	Chélateurs
Acide éthylènediamine	14,4	24,8	
tétra acétique (EDTA)		23,0	
		25,1	
Acide diéthylènetriamine	16,7	27,9	
penta acétique (DTPA)		26,2	
Acide cyclohexylène	18,2	28,2	
diamine tétra acétique (CDTA)		29,3	
Acide citrique : Fe(OH) <sub>2</sub> Cit <sup>---</sup>		18,3	Acides carboxyliques
Acide lactique = Ac. acétique ?	(2,1 ?)		
Hydroxyde ferrique : Fe(OH) <sub>3</sub>		Ps=10 <sup>-37</sup>	

Tabl. I - log<sub>10</sub>K pour différents complexants du fer oxydé ou réduit en eau de mer (Johnston, 1964). Ps = produit de solubilité.

Nos essais ont été réalisés à partir d'une eau de mer naturelle prélevée au large du Croisic et filtrée sur membrane Sartorius (0,22 microns de porosité). Un stock de 25 litres d'eau de mer "exempte de fer" [(teneurs inférieures au seuil de détection de 5µg.l<sup>-1</sup> avec la méthode à l'orthophénanthroline confirmée par la ferrozine (Stookey, 1970)] a été ainsi constitué. Toute la verrerie pyrex utilisée était soigneusement lavée avec une solution acide afin d'éviter des contaminations parasites. Pour chaque concentration (0 - 50 - 100 et 150µg.l<sup>-1</sup> de fer) trois ballons de 250ml ont été inoculés avec la même concentration de *P. minimum* (10<sup>2</sup> cellules.l<sup>-1</sup>) et la moyenne des effectifs cellulaires calculée tous les deux jours à partir de comptages sur cellules Nagotte. Les ballons étaient soumis à un éclaircissement 12/12 et agités tous les jours tandis que la température

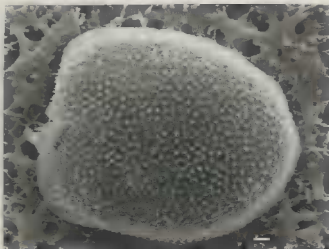


Fig. 2. Microphotographie en microscopie électronique à balayage de *Prorocentrum minimum*, dans un milieu  $\mu$ SWP = 1, 7, 2007.

dépendance était fixée à  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . La solution nutritive rajoutée à l'eau de mer filtrée correspondait à un milieu  $\mu$ SWP Walsh & Alexander, 1980 sans fer afin de comparer plus facilement les croissances algales selon les différents sels de fer ajoutés; nous avons par la suite transformé la partie linéaire des courbes de croissance en droites de régression.

## RÉSULTATS

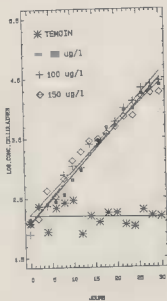
En observant les droites de régression exprimant la croissance sur la figure 2, il apparaît que la croissance cellulaire est comparable pour Fe lactate, Fe EDTA et Fe $\text{Cl}_3$ , tandis que la croissance avec le citrate ferrique est plus importante et varie considérablement entre 80 et  $100\mu\text{g l}^{-1}$  alors qu'à  $150\mu\text{g l}^{-1}$  un phénomène de saturation semble intervenir.

L'amplitude des variations sur les mesures observées pour tous les essais était du même ordre, soit 1,33, et 1,50 pour les écarts minimums et maximums.

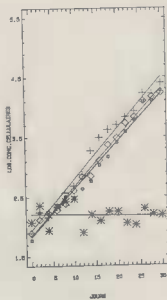
Dans un deuxième temps, nous avons comparé le rendement des différentes cultures (fig. 3) au début de la phase de plateau (2ème jour) selon la teneur en fer sous forme chimique testée.

Sans croissance est quasi nulle à moins de  $5\mu\text{g l}^{-1}$  de fer - ce qui confirme l'importance capitale de ce métal en tant qu'oligoélément pour la croissance de *P. minimum* - on observe une croissance optimale à  $100\mu\text{g l}^{-1}$ , très nettement pour le citrate de fer moins marquée avec le fer EDTA et le chlorure ferrique, tandis

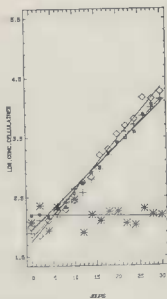
EDTA



FeCl3



LACTATE



CITRATE

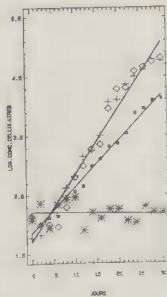


Fig. 2 - Influence de la forme chimique du Fer sur le développement de *P. minimum*  
droites de regression du taux de croissance en fonction du temps.

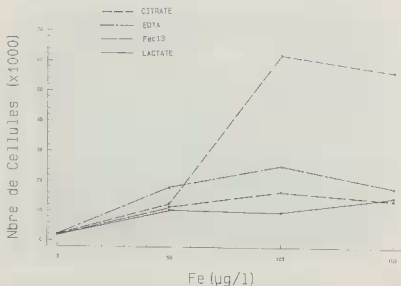


Fig. 3 - Croissances algales en fonction de la concentration en fer et des sels ferreux ferriques utilisés.

Fe (µg/l)	EDTA	FeCl <sub>3</sub>	Lactate	Citrate
50	0,075 ± 0,038	0,094 ± 0,038	0,044 ± 0,022	0,043 ± 0,039
100	0,109 ± 0,036	0,103 ± 0,067	0,058 ± 0,020	0,100 ± 0,025
150	0,087 ± 0,020	0,079 ± 0,011	0,055 ± 0,037	0,058 ± 0,055
0	0,017 ± 0,038	0,017 ± 0,038	0,017 ± 0,038	0,017 ± 0,038

Tabl. II - Nombre de divisions par jour  $K = \log_2 (C_n - C_0) / (t_n - t_0)$ , avec  $C_n$  et  $C_0$  = concentrations cellulaires aux temps  $t_n$  et  $t_0$ . Résultats pour les différents sels de fer testés.

que le lactate ferreux ne montre une amélioration de croissance qu'à  $150 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Ces résultats sont confirmés par l'expression du taux de croissance  $K$  en fonction de la concentration en fer (tableau II).

Composé	Valence	$\log_{10} K$	Conc. cell.	
			100	150
Fe-EDTA	3	$23 \pm 1$	25 400	18 150
Fe-citrate	3	18,3	62 200	56 750
Fe (OH) <sub>3</sub>	3	$PS=10^{-37}$	16 720	18 874
Fe-Lactate	2	- 2	9 933	14 080

Tab. III - Teneurs en fer correspondant aux densités cellulaires maximales observées le 29ème jour de croissance.

Espèces	Fer en $\mu\text{g/l}$	Auteurs
<i>Cyclotella nana</i>	2.6	RYTHER et KRANER, 1961
<i>Chaetoceros lorenzianus</i>	6.5	"
<i>Chaetoceros</i> sp.	13 - 26	"
<i>Pyrosomonas</i> sp.	1 300	"
<i>Amphidinium carteri</i>	65	"
<i>Isochrysis galbana</i>	130	"
<i>Skogletonema costatum</i>	130	"
<i>Phaeodactylum tricoratum</i>	50	HAYWARD, 1968
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	65	DAVIES, 1970

Tabl. IV - Croissance optimale pour différentes espèces phytoplanctoniques et teneurs en fer correspondantes, selon différents auteurs.

## DISCUSSION ET CONCLUSION

Afin de mieux comprendre ces résultats, il est nécessaire de les interpréter en fonction des différents paramètres pouvant intervenir. C'est ce que nous avons résumé sur le tableau III.

Malgré une dissociation qui doit être très rapide au pH de l'eau de mer, le  $Fe_2$  lié au lactate favorise peu la croissance, même si l'on peut supposer qu'il a été en grande partie oxydé en  $Fe_3$ . De plus, l'utilisation du fer particulaire ou soluble paraît identique chez *P. minimum*.

Par ailleurs, si l'on se réfère au tableau IV, la concentration optimale de fer pour la croissance de *P. minimum* ( $100 \mu g.l^{-1}$ ) le classe parmi des espèces nutritives "demandeuses de Fer" (*Isochrysis*, *Skeletonema*) plutôt que comme une espèce de type "océanique" moins dépendante (*Cyclotella*, *Chaetoceros*).

Sachant par ailleurs (Trick *et al.*, 1983 a et b) que cette espèce, en milieu carencé en fer, est à même de produire un siderophore, la procoentrine, on peut supposer que différents mécanismes physiologiques lui permettent d'utiliser aussi bien  $Fe_2$  que  $Fe_3$  sous forme soluble ou particulaire. Néanmoins, les vitesses d'assimilation doivent jouer évidemment fortement sur les taux de croissance.

Comme le rappellent Aubert & Aubert (1986), de nombreux auteurs ont démontré l'importance du fer dans la productivité marine: Allen & Nelson (1910), Cooper (1935), Thompson & Bremner (1934), Lewis & Goldberg (1954), Armstrong (1957), Schaeffer & Bishop (1958). Cependant, il semble que les tentatives réalisées "in situ" pour déceler une correspondance entre teneurs analysées et production primaire n'aient pas abouti (Menzel & Ryther, 1961; Aubert & Aubert, 1986) en raison du suivi trop ponctuel de phénomènes obéissant à une certaine dynamique spatiotemporelle.

C'est pourquoi la plupart des travaux concernant la biodisponibilité et les taux d'absorption du fer par les algues unicellulaires ont été réalisés à partir de cultures monospécifiques "in vitro".

En ce qui concerne les diatomées, Harvey, en 1938, propose un rôle direct de l'hydrate  $Fe(OH)_3$  adsorbé sur la croissance. Plus tard, Aubert *et al.* en 1968, testent deux formes chimiques du fer: l'oxyde  $Fe_2O_3$  et l'hydroxyde (après introduction dans le milieu de sulfate ferreux ammoniacal) sur la croissance d'*Asterionella japonica* Cleve. Ils en concluent que la première est inutilisable alors que la seconde améliore la croissance par rapport à un milieu carencé en fer. Avec la même espèce, Goldberg en 1952, avait montré que la croissance était nulle pour des teneurs inférieures à  $0,8 \mu g.l^{-1}$  et que le fer sous forme d'humate favorisait moins la croissance que le fer colloïdal. En 1968, Hayward étudie le rôle du fer sur la croissance de *Phaeodactylum tricorutum* Bohlin et montre que cette diatomée peut l'utiliser sous forme particulaire pour autant qu'il atteigne au moins la teneur de  $45 \mu g.l^{-1}$  dans le milieu. Par ailleurs, il montre qu'une absence de fer dans la culture provoque, outre une chute de la croissance, une dépigmentation cellulaire, cette dernière étant "récupérable" si l'on rajoute du fer. Enfin en 1969, le même auteur montre à quel point cette espèce est tolérante pour des concentrations plus élevées ( $4,2 mg.l^{-1}$ ). Toujours avec *P. tricorutum*, des essais d'enrichissement avec différentes formes chimiques du fer ( $FeSO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $FeEDTA$ , citrate de fer et d'ammonium) ont été tentés contre un témoin carencé en fer (Lassus, 1974) et ont montré également



une amélioration de croissance sensible, en particulier avec le citrate et le fer EDTA. En ce qui concerne les chlorophycées, notons que Davies (1970) a également démontré la nécessité du fer pour la croissance de *Dunaliella tertiolecta* Butcher.

Plus récemment, et avec les diatomées, les travaux les plus intéressants ont probablement été réalisés sur *Thalassiosira weissflogii* Grun. En 1980, Anderson & Morel démontrent chez cette espèce, la nécessité d'une réduction  $Fe_3 \rightarrow Fe_2$  pour l'assimilation du fer par la cellule, et ceci au moyen d'un complexant fort, le BPDS, spécifique de  $Fe_2$ . En présence de BPDS qui stabilise le  $Fe_2$  présent dans le milieu, l'utilisation par la cellule de celui-ci est complètement inhibée. Par la suite, les auteurs (1982) détaillent le mécanisme de transfert membranaire en mettant en évidence le rôle d'un complexe métallique, la phytoferritine, dont l'activité sur  $Fe_2$  est contrôlée par le pseudo-équilibre du fer libre dans le milieu.

D'une façon plus générale, Takahashi & Fukazawa (1982) séparent les espèces réagissant aux macro- (sels nutritifs) ou micronutriments (cas du fer). Dans le premier cas, ils placent *Skeletonema costatum* (Grev.) Cleve, *Thalassiosira* sp. et *Eutreptiella* sp. Dans le second groupe, on rencontre *Heterosigma* et *Gymnodinium* sp. (type intermédiaire) qui sont stimulés par le fer et le manganèse relargués à partir des sédiments anoxiques vers la colonne d'eau (première espèce) ou par le fer et la vitamine B 12 en milieu oligotrophe (deuxième espèce).

Pour ce qui concerne les dinoflagellés, et plus spécifiquement, les espèces responsables "d'eaux rouges", Iwasaki (1973) sépare en trois classes les organismes phytoplanctoniques provoquant des efflorescences exceptionnelles sur les côtes japonaises selon leurs besoins nutritifs: ceux qui dépendent de l'azote et du phosphore apportés par le lessivage des sols, ceux qui sont stimulés par de fortes teneurs en fer et ou en manganèse, et enfin ceux qui sont stimulés par des substances organiques telles que les bases puriques et pyrimidiques. On trouve dans les 2ème et 3ème groupes le genre *Exuviaella* (= *Prorocentrum*) qui se trouve être favorisé à la fois par le fer d'origine industrielle et par les rejets urbains. Ce fait est généralisable à d'autres dinoflagellés puisque, en 1974, Kim & Martin montrent la valeur prédictive d'un "index fer" pour les eaux rouges à *Gymnodinium breve* Davis, tandis que Glover (1978) démontre une relation "in situ" entre blooms de dinoflagellés et teneurs en fer. Enfin, selon Okaichi (1983), les causes des eaux rouges toxiques rencontrées dans les eaux japonaises seraient en grande partie imputables aux apports de polluants. La chélation des déchets industriels avec le fer aurait des effets stimulants reconnus sur *Eutreptiella* sp., *Heterosigma akashiwo* Hada, *Prorocentrum triestinum* Schiller. Par ailleurs (Montani & Okaichi, 1982) une corrélation étroite entre le fer réactif et le carbone organique a été trouvée dans les sédiments "réducteurs" d'une baie japonaise: le fer organique séparé sur Sephadex aurait une activité très stimulante sur la croissance de *Chattonella antiqua*. (Hada) Ono et Takano.

En France, *Prorocentrum minimum* a provoqué des eaux rouges à plusieurs reprises soit dans des zones soumises à des rejets industriels importants (usines de dioxyde de Titane) et riches en fer (baie de Seine), soit à proximité de débouchés estuariens (delta du Rhône) avec dans tous les cas une affinité estivale pour les fortes dessatures superficielles, le lessivage des sols consécutif à des pluies abondantes et des températures superficielles élevées.

En prenant comme hypothèse une influence possible de la charge en fer de l'émissaire Saint Marguerite - liée à la présence de chélateurs organiques dans le rejet - sur les populations phytoplanctoniques côtières, le choix de *P. minimum* comme la meilleure espèce "test" est donc confirmé.

Expérimentalement, il apparaît qu'en milieu non carencé en fer, la croissance optimale est observée à  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ , ce qui classe cette espèce parmi les algues unicellulaires néritiques à besoins en fer élevés et que, d'autre part, la forme chimique du fer présent dans le milieu influe peu sur son utilisation au niveau particulaire soluble. Ces observations diffèrent de celles de Lewin & Chen (1971) qui insistent sur le fait que seule l'adjonction d'EDTA dans un milieu de culture autoclavé rend le fer biodisponible pour la croissance du phytoplancton. Cependant, Wells *et al.* (1983) ont montré expérimentalement que l'hydroxyde ferrique sous forme colloïdale pouvait être une source de fer pour *Thalassiosira pseudonana* Hasle et Heimdal selon la stabilité thermodynamique du colloïde. En revanche, le  $\text{Fe}_3$  semble mieux utilisé que  $\text{Fe}_2$  tandis que le citrate ferrique montre un effet plus favorable sur la croissance de *P. minimum*.

En résumé, il semble que cette espèce d'eau rouge puisse être favorisée par rapport à d'autres lors d'un apport en fer particulaire ou soluble dans le milieu compte tenu de sa facilité d'adaptation aux différents sels ferriques testés. Ces résultats confirment le rôle du fer dans les eaux colorées à dinoflagellés (Yamochi, 1984).

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALLEN E.J. & NELSON E.W., 1910 - On the artificial culture of marine diatoms. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.*, 8: 421-474.
- ANDERSON M.A. & MOREL F.M., 1980 - Uptake of Fe (II) by a diatom in toxic culture medium. *Mar. Biol. Lett.* (1): 263-268.
- ANDERSON M.A. & MOREL F.M., 1982 - The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnol. Oceanogr.* 27: 789-813.
- ARMSTRONG F.A.J., 1957 - The iron content of sea water. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 36: 509-517.
- AUBERT M., GAMBAROTTA J.P. & LAUMOND F., 1968 - Rôle des apports terrigènes dans la multiplication du phytoplancton marin. Cas particulier du fer. *Rev. Int. Oceanogr. Méd.* 12: 75-119.
- AUBERT M. & AUBERT J., 1986 - Eutrophie et dystrophie en milieu marin. Phénomènes planctoniques et bactériens. *Rev. Int. Oceanogr. Méd.*, 83-84. Ministère de l'Environnement, 302p.
- BLANC F. & LEVEAU M., 1972 - Étude de la zone d'eutrophisation correspondant à l'épandage des eaux du Rhône. Programme biologique International. *Compt. Rend. Activité Particip. franç.*, 107-109.
- COOPER L.H.N., 1935 - Iron in the sea and in marine plankton. *Proc. Roy. Soc. London* 118 B: 419-438.

- DAVIES A.G., 1970 - Iron, chelation and the growth of marine phytoplankton 1. Growth kinetics and Chlorophyll production in cultures of the euryhaline flagellate *Dunaliella tertiolecta* under iron-limiting conditions. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 50: 65-86.
- GLOVER H.E., 1978 - Iron in Maine coastal waters: seasonal variation and its apparent correlation with the dinoflagellate bloom. *Limnol. Océanogr.* 23: 534-537.
- GOLDBERG E.D., 1952 - Iron assimilation by marine diatoms. *Biol. Bull. Mar. Biol. Lab. Woods Hole* 102: 243-248.
- HARVEY H.W., 1938 - The supply of iron to diatoms. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 22: 205-225.
- HAYWARD J., 1968 - Studies on the growth of *Phaeodactylum tricoratum*. II. The effect of iron on growth. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 48: 215-302.
- IWASAKI H., 1973 - The physiological Characteristics of Neretic Red Tide Flagellates. *Bull. Plankton Soc. Japan* 19, 2: 104-114.
- JACQUES G. & SOURNIA A., 1979 - Les "eaux rouges" dues au phytoplancton en Méditerranée. *Vie et Milieu* 28-29, 2ème sér. AB: 157-187.
- JOCIHEM F., 1987 - *Zur Verkreitung und Bedeutung des autotrophen Ultraplankton*. Dipl. Arb. Univ. Kiel.
- JOHNSTON R., 1964 - Sea water, the natural medium of phytoplankton II. Tracemetals and chelation, and general discussion. *J. Mar Biol. Assoc. U.K.* 44: 87-109.
- KIM Y.S. & MARTIN D.F., 1974 - Interrelationship of Peace River parameters as a basis of the iron index: a predictive guide to the Florida red tide. *Water Research* 8: 607-616.
- KIMOR B., MOIGIS A.G., DOHMS V. & STIENEN C., 1985 - A case of mass occurrence of *Prorocentrum minimum* in the Kiel fjord. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 27: 209-215.
- LASSUS P., 1974 - *Étude de la toxicité de solutions acides de sels de fer sur le plancton marin*. Thèse 3ème cycle. Biol. Appliquée. Univ. Aix-Marseille 1.
- LASSUS P., MAGGI P. & BESSINETON C., 1980 - Les phénomènes d'eau colorées de la baie de Seine en 1978. *Science et Pêche. Bull. Inst. Pêches Marit.* 298: 1-28.
- LEWIN J., CHEN C.H., 1971 - Available iron: a limiting factor for Marine Phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* 16: 670-675.
- LEWIS G.J. & GOLDBERG E.D., 1954 - Iron in marine waters. *J. Mar. Res.* 13, 1-3: 183-197.
- MENZEL D.W. & RYHER J.H., 1961 - Nutrient limiting the production of phytoplankton in the Sargasso Sea, with special reference to iron. *Deep sea* 7: 276-281.
- MONTANI S. & OKAICHI T., 1982 - Iron in sediments and pore water of the Harima-Nada. *Bull. Jap. Soc. Scient. Fish* 48, 10: 1473-1479.
- NEVER S., 1986 - *Ökologische Beobachtungen an Sommerlichen Planktongemeinschaften in der Kieler Bucht*. Dipl. Arb. Univ. Kiel. 76p.
- OKAICHI T., 1983 - Marine environmental studies on outbreaks of red tides in neritic waters. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 39: 267-278.
- PERES J.M., LABORDE P., ROMANO J.C. & SOUZA-LIMA Y., 1986 - Eau rouge à Noctiluca sur la côte de Provence en juin 1984. Essai d'interprétation dynamique. *Ann. Inst. Océanogr. Nouvelle Série* 62, 1: 85-116.
- PROVASOLI L., Mc LAUGHLIN J.J.A. & DROOP M.R., 1957 - The development of artificial media for marine algae. *Arch. Mikrobiol.* 25, 8: 392-428.
- RYHER J.H. & KRAMER D.D., 1961 - Relative iron requirement of some coastal and offshore Plankton algae. *Ecology* 42, 2: 444-446.

- SCHAEFFER M.B. & BISHOP Y.M.M., 1958 - Particulate iron in offshore waters of the Panama bight and in the Gulf of Panama. *Limnol. and Oceanogr.* 3, 2: 137-149.
- STOCKLEY I.J., 1970 - Ferrozine a new Spectrophotometric reagent for Iron. *Analytical Chemistry* 42: 779-781.
- TAKAHASHI M. & FUKAZANA N., 1982 - A Mechanism of "Red Tide" formation. II. Effect of Selective Nutrient stimulation on the growth of Different Phytoplankton species in natural water. *Mar. Biol.* 70: 267-273.
- THOMPSON T.G. & BREMMER R.W., 1934 - The occurrence of iron in the waters of the North east Pacific Ocean. *J. Cons. Int. Explor. Mer.* 9, 1: 39-47.
- TRICK C.G., ANDERSEN R.J., GILLAM A. & HARRISON P.J., 1983a - Prorocentrin: an extracellular Siderophore produced by the marine Dinoflagellate *Prorocentrum minimum*. *Science* 219: 306-308.
- TRICK C.G., ANDERSEN R.J., PRICE N.M., GILLAM A. & HARRISON P.J., 1983b - Examination of hydroxamate Siderophore production by neritic eukaryotic marine phytoplankton. *Marine Biology* 75: 9-17.
- WALSH G.E. & ALEXANDER S.V., 1980 - A marine algal bioassay method: results with pesticides and industrial wastes. *Wastes, Water, Air and Soil Pollution* 13: 45-55.
- WELLS M.L., ZORKIN N.G. & LEWIS A.G., 1983 - The role of colloid chemistry in providing a source of iron to phytoplankton. *J. Mar. Res.* 41: 731-746.
- YAMOUCHI S., 1984 - Nutrient factors involved in controlling the growth of red tide flagellates *Prorocentrum micans*, *Eutreptiella* sp. and *Chattonella marina* in Osaka bay. *Bull. Plankt. Soc. Japan* 31 (2): 97-106.